

УДК 544.723.52+544.171+542.943-92+533.924

## ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНОГО ЗОЛОТА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СОСТОЯНИЙ КИСЛОРОДА В СОСТАВЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ

А.И. Стадниченко, С.В. Кошечев, А.И. Боронин

(Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; e-mail: boronin@catalysis.nsk.su)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы оксидные пленки, полученные на поверхности массивного золота с помощью высокочастотной активации  $O_2$ . Установлено, что, применяя данную методику, можно эффективно формировать пленки оксида толщиной свыше 3–5 нм. Анализ спектров Au4f показал, что при окислении поверхности атомы золота находятся в состоянии  $3^+$ . Фотоэлектронные спектры кислорода имеют сложную структуру, которая состоит из четырех индивидуальных компонент, характеризующих различные неэквивалентные состояния кислорода в полученных оксидных пленках. Предполагается, что два основных состояния кислорода ( $E_{св}(O1s) = 529,0$  эВ и  $E_{св}(O1s) = 530,0$  эВ) соответствуют атомам кислорода в составе двумерного и трехмерного оксида золота  $Au_2O_3$ . Формы кислорода с повышенными значениями энергии связи ( $E_{св}(O1s) = 531,8$  эВ и  $E_{св}(O1s) = 535,2$  эВ), вероятно, характеризуются молекулярным состоянием кислорода в составе пероксидных и супероксидных групп соответственно.

### Введение

Металлы подгруппы Ib (Cu, Ag) широко используются в качестве активных компонентов катализаторов многих реакций парциального и полного окисления [1, 2]. Долгое время считалось, что золото подобной активностью не обладает [3]. Однако в последние 10–15 лет, после открытия высокой каталитической активности нанодисперсного золота [1, 4], приготовление золотых нанодисперсных катализаторов, а также изучение их физико-химических свойств вызывают большой интерес исследователей [5].

Экспериментально обнаружено каталитическое действие нанодисперсного золота, нанесенного на оксидные носители ( $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$  и др.), в ряде реакций (в основном окислительного характера). Следует отметить реакции низкотемпературного селективного окисления CO, эпоксидирования пропилена, восстановления окиси азота и диссоциации  $SO_2$ . Все эти реакции тесно связаны с образованием адсорбированных форм кислорода на поверхности наночастиц золота. Можно полагать, что в значительной степени уникальное поведение нанесенных золотых катализаторов связано с необычными состояниями кислорода на поверхности наночастиц золота. Не исключено, что в условиях реакций окисления наночастицы золота полностью окисляются, переходя в состояние нанооксидов [6].

В этой связи становятся актуальными экспериментальные и теоретические исследования структуры и природы связи кислорода с поверхностью золота. В первую очередь представляет большой интерес исследование взаимодействия кислорода непосредственно с наноразмерными частицами золота с применением современных спектральных методов анализа поверхности, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ультрафиолетовая электронная спектроскопия, электронная оже-спектроскопия и др. Проведение таких экспериментов и получение данных о состоянии адсорбированного кислорода на поверхности наночастиц золота практически невозможно из-за низкой концентрации этих частиц и наложения интенсивных линий кислорода от оксидных носителей. Альтернативным путем является проведение исследований адсорбированного кислорода непосредственно на массивной поверхности золота (фольга, монокристаллы, порошки). Очевидно, что нельзя утверждать об идентичности свойств массивного и наноразмерного золота. Тем не менее данные о кислородных формах, полученные для массивного золота, могут послужить в дальнейшем базой для корректной интерпретации спектров и объяснения свойств наночастиц. Однако исследования на массивных образцах наталкиваются на существенное препятствие, а именно на трудность получения кислородных форм на

массивном золоте вследствие высокого энергетического барьера адсорбции  $O_2$  [7, 8]. Разными авторами были предложены различные методики воздействия на поверхность золота и получения на нем хемосорбированного кислорода: воздействие озона [9] и  $NO_2$  [10], воздействие атомарного кислорода [11, 12], адсорбция кислорода при высоких давлениях и температурах [13] и др. Указанные методики являются либо малоэффективными, либо весьма неудобными. Для эффективного окисления поверхности золота предлагается использовать электрохимическое окисление золотого электрода [14] или воздействие кислорода, активированного высокочастотным разрядом [15, 16]. При использовании электрохимического окисления сложно использовать метод фотоэлектронной спектроскопии, сопряженный с электрохимической ячейкой, в то время как высокочастотная активация может быть использована в камерах электронного спектрометра без каких-либо существенных затруднений.

При воздействии кислородной плазмы, в отличие от электрохимического метода, предполагается образование только одного типа оксида золота  $Au_2O_3$  [17, 18]. Однако известно, что воздействие кислорода, активированного высокочастотным разрядом, на поверхность массивного серебра (аналога золота в подгруппе Ib) приводит не только к крайне эффективно-му окислению поверхности с образованием толстой пленки оксида, но и к формированию нескольких форм и состояний кислорода, существенно различающихся по химическим свойствам [19, 20]. Было показано, что происходит образование двух основных типов оксидных структур, одна из которых надежно фиксируется как структура купритного типа состава  $Ag_2O$ . Во втором состоянии кислород находится, по данным работы [20], в составе оксидных частиц стехиометрии  $AgO$ , а по данным работы [19] в составе окисленных наночастиц с молекулярным характером связи кислорода в этих частицах и со стехиометрией  $AgO_n$ , где  $n > 1$ . В любом случае низкотемпературное плазменное воздействие на поверхность серебра приносит новые черты в свойства кислорода оксидных структур. Возможно, что специфичность в образовании кислородных форм, полученных на поверхности массивного образца золота с помощью активации кислорода, сохраняется и на поверхности наночастиц золота, где адсорбция  $O_2$  происходит неактивированным образом.

Целью данной работы явилось изучение оксидных слоев поверхности массивного золота, полученных

при комнатной температуре с применением плазменного воздействия.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на фотоэлектронном спектрометре "VG ESCALAB HP". Прибор состоит из двух высоковакуумных камер предварительной подготовки образцов и камеры-анализатора, разделенных запорными вентилями. Спектрометр оснащен рентгеновским источником с двойным  $Mg/Al$  анодом, что позволяет использовать для возбуждения первичное излучение линий  $MgK_{\alpha}$ ,  $AlK_{\alpha}$  с энергиями квантов 1253,6 и 1486,6 эВ соответственно. Для анализа энергетического спектра фотоэлектронов использовали полусферический электростатический анализатор. Запись спектров РФЭС проводили в режиме постоянной энергии пропускания анализатора ( $HV$ ). Съемку обзорных спектров проводили при  $HV = 100$  эВ, регистрацию прецизионных спектров линий  $Au4f$ ,  $O1s$  и  $C1s$  – при  $HV = 20$  эВ (шаг по энергии 0,1 эВ). В этом случае ширина пика на полувысоте для эталонной линии  $Au4f_{7/2}$  составила 1,3 эВ. Значение энергии связи линии  $Au4f_{7/2}$  (84,0 эВ) использовали в качестве внутреннего стандарта. Для обработки полученных данных и анализа спектров были использованы программы PSILON и CALC, апробированные на целом ряде систем [21, 22, 23], а также стандартные графические пакеты.

В камере предварительной обработки установлены ионная пушка для очистки образцов и антенна для генерации ВЧ-разряда. Для экспериментов в качестве образца была использована золотая поликристаллическая пластина (чистота 99,99%) толщиной 0,2 мм. Образец размером 10×10 мм был закреплен на золотых проволоках с танталовыми пружинами на концах. Наличие танталовых пружин обеспечивает устойчивое положение образца относительно пучка рентгеновского излучения и линзы анализатора во время съемки спектров при различных температурах.

Перед началом экспериментов образец подвергли нескольким циклам очистки, состоявшим из операций травления поверхности ионами аргона и последующего отжига образца при 873 К. После проведенной очистки никаких примесей в РФЭС-спектрах обнаружено не было.

В качестве антенны для высокочастотного разряда использовали золотую проволоку диаметром 0,2 мм и чистотой 99,99%. Выбор материала антенны не случаен, так как при генерации ВЧ-разряда не исключена возможность распыления атомов материала антенны. Если материал антенны и исследуемого образ-

ца один и тот же, то такая конструкция позволяет минимизировать распыление примесей от других частей системы возбуждения кислорода (во время экспериментов не было замечено отложения примесей на поверхности образца). Контроль осуществляли при помощи метода РФЭС. Высокочастотную активацию кислорода проводили на подстраиваемой частоте около 12,6 МГц при давлениях кислорода от 1 до 100 Па, время воздействия активированного кислорода варьировали от 1 с до 10 мин. Во время воздействия кислородом, активированным высокочастотным разрядом, температуру образца варьировали от 300 до 520 К, к образцу прикладывали потенциал с различными дискретными значениями в интервале от +300 до -300 В.

### Результаты и обсуждение

#### *Состояние атомов золота при высокочастотном окислении поверхности поликристаллической золотой фольги*

При обработке поверхности золотой фольги кислородом, активированным высокочастотным разрядом, происходит его эффективное взаимодействие с поверхностью золота. Из рис. 1 видно, что при воздей-

ствии плазмы кислорода происходит резкое уменьшение в спектрах Au4f интенсивности дублета металлического золота ( $E_{св} = 84,0$  эВ и  $E_{св} = 87$ , эВ), а также возникновение интенсивного дублета с  $E_{св} = 75,6$  эВ и  $E_{св} = 89,2$  эВ. Это, согласно литературным данным, относится к золоту в составе Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11, 12, 14–17] и свидетельствует о росте пленки трехмерного оксида. Разложение спектров Au4f на компоненты показало, что после воздействия высокочастотного разряда в спектрах Au4f наблюдаются только два состояния золота – металлическое и окисленное (рис. 2).

Изменение времени обработки поверхности показало, что существует возможность варьирования толщины получаемой оксидной пленки. Представленные на рис. 1 данные указывают на то, что при использованном методе обработки поверхности золотой фольги рост оксидной пленки на начальном этапе происходит сравнительно быстро (об этом можно судить по изменению интенсивности оксидной компоненты в спектре Au4f с  $E_{св} (Au4f_{7/2}) = 75,6$  эВ), а при увеличении времени обработки до 1 мин и более скорость роста пленки заметно падает. Так, после воздействия в течение 10 мин кислородом, активированным высо-

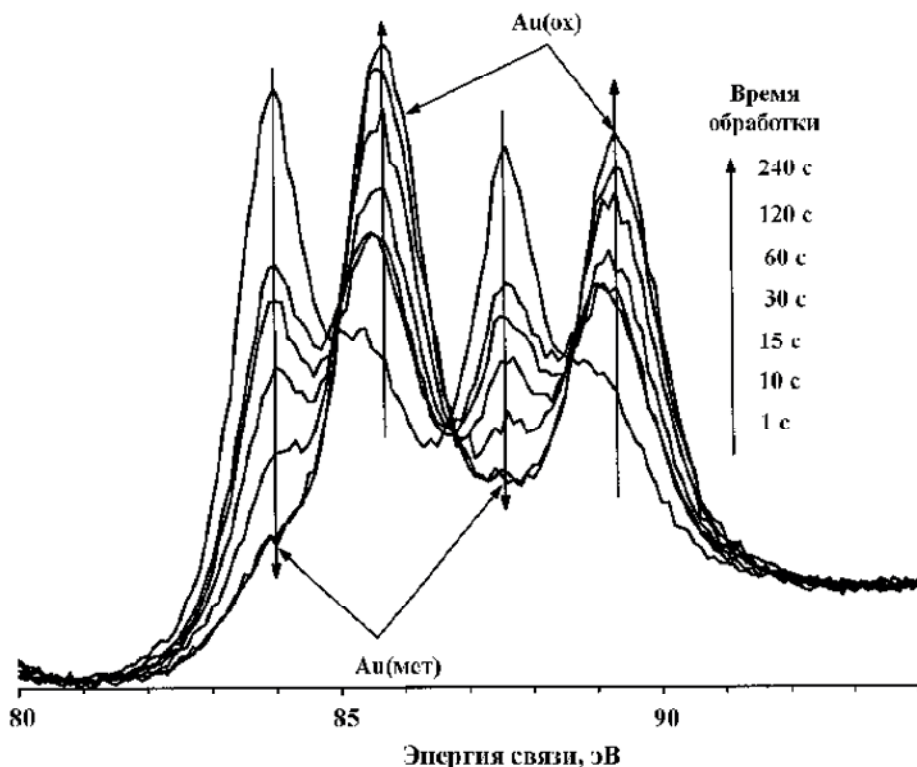


Рис. 1. Серия спектров Au4f, записанных после воздействия кислорода, активированного микроволновым разрядом в газовой фазе, на поверхность поликристаллической золотой фольги в зависимости от времени обработки. Условия воздействия:  $P(O_2) = 25$  Па,  $T = 300$  К,  $U_{обр} = +300$  В, время обработки ( $\tau$ ) составляло 1, 10, 15, 30, 60, 120, 240 с

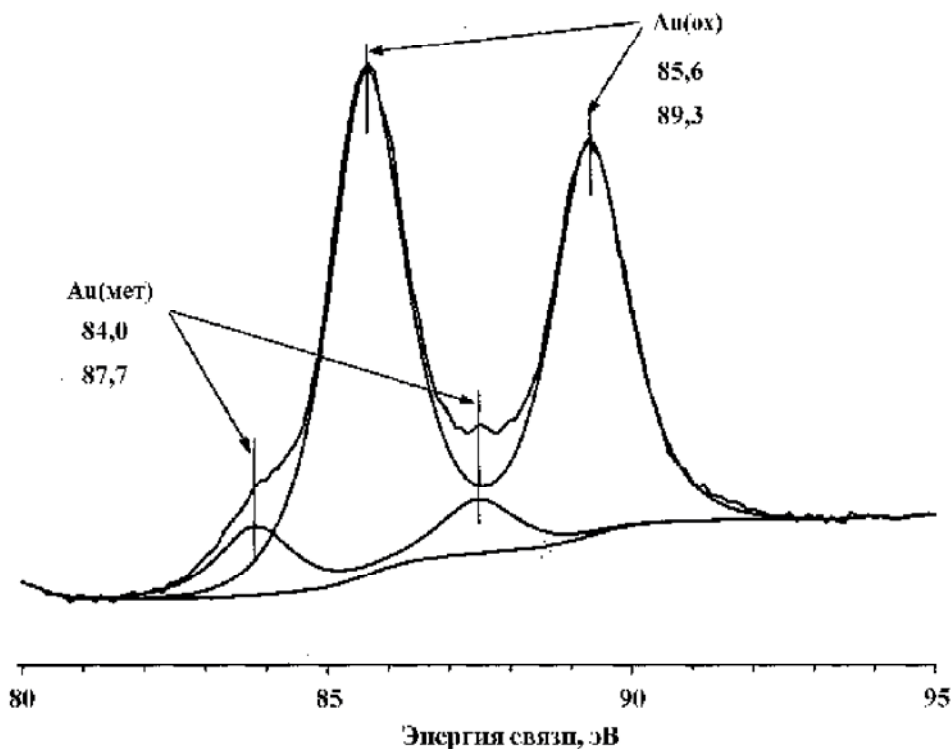


Рис. 2. Разложение на компоненты спектра Au4f, записанного после обработки поверхности поликристаллической золотой фольги кислородом, активированным микроволновым разрядом в газовой фазе. Условия воздействия:  $P(\text{O}_2) = 25$  Па,  $T = 300$  К,  $U_{\text{обр}} = +300$  В, время обработки  $\tau = 240$  с

кочастотным разрядом, в РФЭ-спектрах, наблюдается слабоинтенсивный дублет, относящийся к металлическому золоту. Это может свидетельствовать о том, что толщина оксидной пленки составляет  $\sim 90$  Å. Вероятно, рост оксидной пленки происходит путем диффузии атомов золота через пленку оксида к поверхности. Возможно также действие рентгеновского излучения на ионные соединения элементов группы Ib, т.е. разложение оксида золота на поверхности в процессе записи фотоэлектронного спектра. Эффект воздействия рентгеновского излучения на восстановление двухвалентной меди хорошо известен [22], и, по-видимому, тонкая металлическая пленка всегда будет присутствовать на поверхности оксида золота при исследовании его оксидных состояний зондирующими спектральными методами. В целом вопрос о восстановлении частиц оксида золота при фотоэлектронных измерениях требует отдельного методического исследования.

Следует отметить, что в работах по окислению поверхности серебра кислородом, активированным высокочастотным разрядом [19, 20], было показано формирование достаточно толстых пленок оксида металлов ( $> 30$  Å), однако при окислении золота спектры Au4f, приведенные в работе [15], показывают,

что “оксидная” компонента не превосходит по интенсивности “металлическую”. Это означает, что оксидные пленки золота имеют толщину порядка 15–20 Å. В нашем случае “металлическая” компонента составляет не более 5–10%, что указывает на более высокую степень окисленности поверхности массивного золота, т.е. толщина пленки в приведенных экспериментах существенно больше и составляет 30–40 Å и более. Не исключено, что полученная нами высокая эффективность взаимодействия активированного кислорода с поверхностью золотой фольги связана не только с параметрами ВЧ-разряда, но и с использованием в качестве антенны золотой проволоки. Стандартным материалом, применяемым для изготовления антенн, является сверхчистый алюминий, имеющий минимальный коэффициент распыления в атмосфере кислорода. Возможно, что в ходе проведения данных экспериментов золото, из которого изготовлена антенна, распылялось под действием ВЧ-разряда, и рост пленки оксида происходил как при взаимодействии активированного кислорода непосредственно с поверхностью золотой фольги, так и при напылении золота в атмосфере кислорода. Такой метод получения оксидов золота ранее описывался в литературе [23]. Однако в этом случае скорость рос-

та пленки оксида не должна сильно зависеть от толщины оксидной пленки (этого не наблюдалось в представленных экспериментах).

Применение алюминиевой антенны в высокочастотном разряде показало, что спектры O1s и Au4f характеризуют те же состояния атомов золота и кислорода, которые были получены с помощью золотой антенны. Кроме того, на поверхности образца не было обнаружено алюминия в пределах чувствительности метода РФЭС. Таким образом, можно полагать, что заметного распыления материала золотой антенны не происходит, а пленка растет в основном за счет взаимодействия активированного кислорода с поверхностью массивной поликристаллической фольги.

Изменение потенциала, прикладываемого к образцу, не оказывает существенного влияния на рост оксидной пленки или на стабилизацию каких-либо специфических форм кислорода, как при исследовании адсорбции кислорода на поверхности серебряной фольги [19]. Однако следует отметить, что при длительных временах ВЧ-разряда наблюдается воздействие активированного кислорода на стенки камеры, и на держателе образцов образуются оксиды метал-

лов, в частности оксиды железа, обладающие высокой подвижностью в атмосфере кислорода. Было определено, что положительный потенциал, прикладываемый к образцу при обработке кислородом с высокочастотным возбуждением, ведет к уменьшению количества образующихся на поверхности золота примесей оксидов железа. Было также установлено, что изменение давления кислорода в диапазоне 5 – 100 Па, и расстояния между образцом и антенной не оказывает заметного влияния на количество и качество формируемой пленки оксида при времени экспозиции более 5 с. Вероятно, это связано с тем, что основные параметры (частота высокочастотного возбуждения, давление O<sub>2</sub> и т.д.) высокочастотной активации кислорода, непосредственно использованные в данной серии экспериментов, приводят к весьма эффективной активации кислорода, не зависящей от побочных параметров.

#### *Состояние атомов кислорода при высокочастотном окислении поверхности поликристаллической золотой фольги*

Воздействие кислорода, активированного высокочастотным разрядом, на поверхность золота приводит к

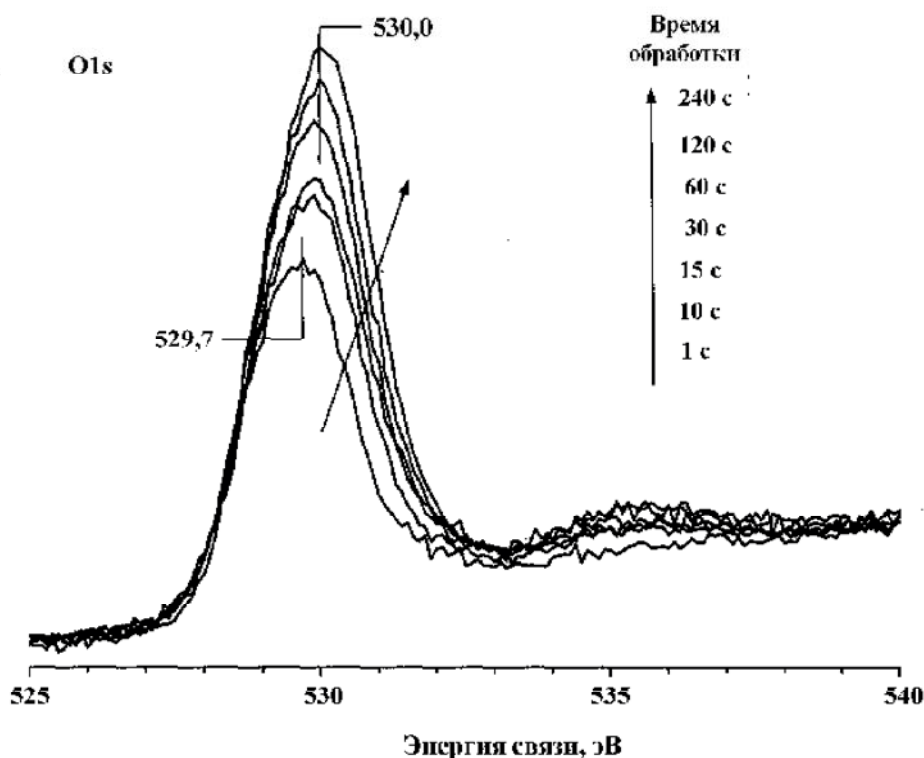


Рис. 3. Серия спектров O1s, записанных после воздействия кислорода, активированного микроволновым разрядом в газовой фазе, на поверхность поликристаллической золотой фольги в зависимости от времени обработки. Условия воздействия:  $P(\text{O}_2) = 25 \text{ Па}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ,  $U_{\text{опр}} = +300 \text{ В}$ , время обработки ( $\tau$ ) составляло 1, 10, 15, 30, 60, 120, 240 с

появлению в спектре O1s интенсивной линии с энергией связи  $E_{cb}(O1s) = 530,0$  эВ и менее интенсивной линии с  $E_{cb} \approx 535,5$  эВ (рис. 3). Однако при малых временах обработки наблюдается сдвиг основного пика кислорода с  $E_{cb}(O1s) \approx 530,0$  эВ в сторону меньших энергий связи примерно на 0,3 эВ, а пик с  $E_{cb} \approx 535,5$  эВ исчезает. Ширина остоного пика кислорода O1s на полувысоте превышает 2 эВ, при этом наблюдается заметная асимметрия линии. Это может означать, что наблюдаемый пик кислорода имеет сложную структуру и скорее всего состоит из нескольких компонент, т.е. нескольких неэквивалентных состояний атомов кислорода в полученных оксидных пленках золота.

Использование программы разложения спектров на компоненты позволило выполнить данную процедуру в предположении гаусс-лоренцевой формы фотоэлектронной линии. Погрешность в определении энергий связи при разложении на компоненты не превышала 0,1 эВ. Для линии O1s такое предположение является достаточно хорошо обоснованным, так как у атомов кислорода нет d- и f-электронов, а имеются только s- и p-электроны. На рис. 4 представлено разложение на компоненты спектра O1s после обработки золотой

фольги высокочастотным разрядом в течение 4 мин. Из проведенного разложения видно, что интегральный пик O1s разлагается на четыре компоненты:  $\alpha_1$  – пик с  $E_{cb} = 529,0$  эВ,  $\alpha_2$  – пик с  $E_{cb} = 530,0$  эВ,  $\alpha_3$  – пик с  $E_{cb} = 532,1$  эВ,  $\alpha_4$  – пик с  $E_{cb} = 535,2$  эВ. Для удобства обсуждения ниже будет использовано введенное обозначение для компонент  $\alpha_1$ – $\alpha_4$ . Из проведенного разложения спектров на компоненты видно, что кислород полученных оксидных пленок находится в основном в двух основных состояниях –  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , причем рост интенсивности пика O1s по ходу экспозиции воздействия плазмы происходит за счет преимущественного увеличения вклада компоненты  $\alpha_2$ . Именно поэтому происходит сдвиг пика O1s в сторону больших энергий связи при увеличении времени воздействия активированного кислорода на поверхность золотой фольги. Если сопоставить спектральные особенности спектров O1s с таковыми для спектров Au4f, то видно, что “оксидная” компонента с  $E_{cb} = 85,6$  эВ относится к кислороду как  $\alpha_1$ -, так и  $\alpha_2$ -состояний в составе фазы трехмерного оксида золота состава  $Au_2O_3$ .

Компонента  $\alpha_1$  с  $E_{cb} = 529,0$  эВ наблюдается в РФЭ-спектрах после различной длительности воздей-

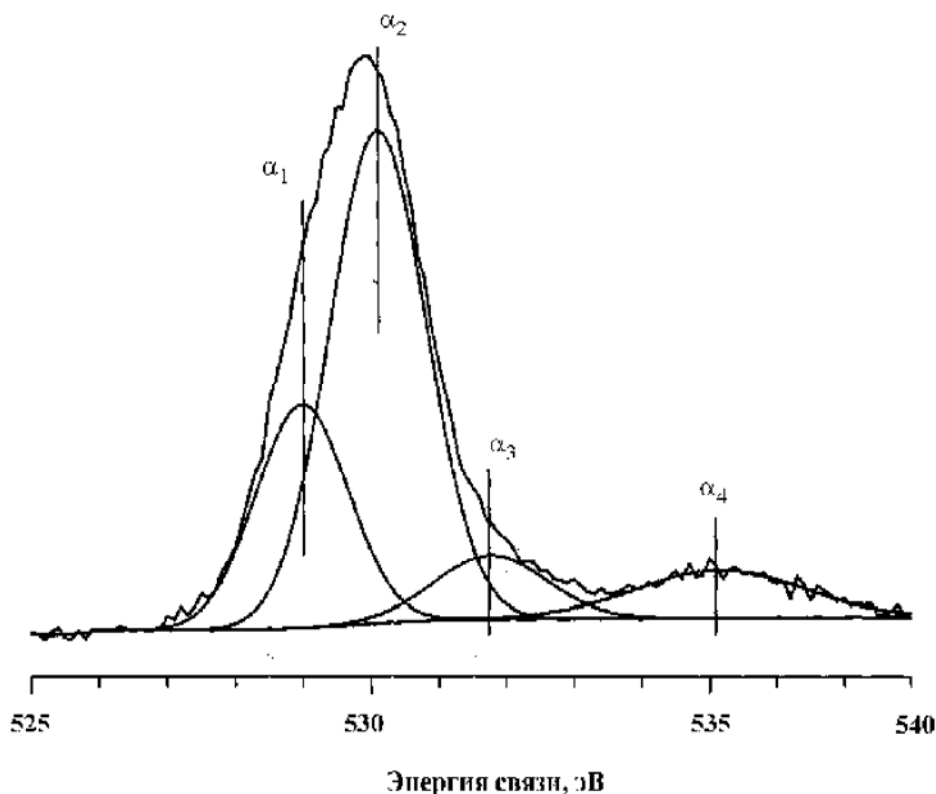


Рис. 4. Разложение на компоненты спектра O1s, записанного после обработки поверхности поликристаллической золотой фольги кислородом, активированным микроволновым разрядом в газовой фазе. Условия воздействия:  $P(O_2) = 25$  Па,  $T = 300$  К,  $U_{обр} = +300$  В, время обработки  $\tau = 240$  с. Положение пиков  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $\alpha_3$ -,  $\alpha_4$ -форм кислорода соответствовало 529,0; 530,0; 531,8; 535,2 эВ

ствия кислородной плазмой, начиная с первых этапов. Примечательно, что увеличение времени обработки поверхности практически не приводит к ее росту вместе с компонентой  $\alpha_2$ . Меньшее значение  $E_{\text{св}}$  кислорода в  $\alpha_1$ -состоянии по сравнению с  $E_{\text{св}}$  кислорода в  $\alpha_2$ -состоянии позволяет предположить, что данная форма ( $\alpha_1$ ) по своему зарядовому состоянию близка к атомарному кислороду на поверхности, поскольку ее положение совпадает со значением  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529,4 \pm 0,2$  эВ, полученным для атомарного кислорода на поверхности массивного золота [9, 11]. Это предположение вполне разумно, так как высокочастотный разряд в атмосфере кислорода генерирует как возбужденные молекулярные состояния кислорода, так и атомарный кислород. Не исключено также, что данная форма может относиться к двумерному оксиду золота, в то время как форма кислорода с  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530,1$  эВ находится в составе оксидных частиц золота трехмерной структуры, однако прямых доказательств этих предположений на данный момент нет. Таким образом, оксидная пленка золота характеризуется двумя основными неэквивалентными состояниями кислорода, причем их соотношение меняется в процессе окисления поверхности: форма кислорода  $\alpha_1$  образуется на начальных этапах взаимодействия активированного кислорода с поверхностью золота и достаточно быстро насыщается, в то время как для более глубокого окисления характерно преимущественное образование формы  $\alpha_2$ .

Форма кислорода  $\alpha_3$  с  $E_{\text{св}} = 531,8$  эВ обладает достаточно высоким значением  $E_{\text{св}}(\text{O}1s)$  для адсорбированных на поверхности металлов атомарных форм кислорода. Формирование этой формы наблюдается при длительной обработке активированным кислородом. Иногда в литературе повышенным значениям энергии связи приписывается молекулярное состояние кислорода [24], но есть также предположения, что подобной энергии связи на поверхности золота должен отвечать кислород в составе ОН-групп или воды [14, 15, 25]. Полностью такую возможность исключить нельзя, однако постоянство возникновения данной формы кислорода, а также сохраняющееся количество позволяют усомниться в данном предположении. Наиболее вероятно, что данная форма относится к кислороду в составе либо непосредственно оксидной пленки, либо в составе переходного слоя между металлической подложкой и оксидной пленкой. Сама по себе величина  $E_{\text{св}} = 531,8$  эВ является указанием на существование химической связи непосредственно между атомами

кислорода, т.е. можно предположить в соответствии с работой [25], что это формы пероксидного и супероксидного типа, стабильные при комнатной температуре. Фиксация кислорода в молекулярной форме происходит скорее всего на мелких частицах и аморфизованной поверхности золота [6].

Длительные обработки кислородом, активированным высокочастотным разрядом, приводят не только к эффективному окислению поверхности золота, но и к возникновению в системе уникально нового состояния кислорода, пик которого отстоит от основного пика O1s на 5,5 эВ ( $\alpha_4$ -форма). Данная форма обладает аномально высокой (535,5 эВ) энергией связи для термостабильной кислородной формы, так как в литературе описаны только слабоадсорбированные или физадсорбированные формы кислорода с таким высоким значением  $E_{\text{св}}(\text{O}1s)$  [26]. Следует отметить, что данная форма кислорода не возникает на начальных этапах окисления золота, а наблюдаются только при высоких покрытиях поверхности кислородом, поэтому следует предположить, что ее возникновение связано с образованием толстой пленки оксида золота. Для объяснения ее химической природы можно выделить две гипотезы.

1. Данная форма является молекулярным кислородом, окклюдируемым в межблочных или межзеренных пустотах оксидной пленки или интерфейсного слоя металл-оксид. Окклюдование кислорода возможно вследствие крайне бурного роста оксида на поверхности в условиях плазменного воздействия, в результате чего молекулы газообразного кислорода оказываются «запертыми» в полостях и пустотах вновь формирующегося оксида с гетерогенной морфологией. В пользу этого предположения говорит тот факт, что кислород в газовой фазе имеет близкую энергию связи  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 537\text{--}538$  эВ (с учетом работы выхода спектрометра). Косвенным подтверждением гипотезы «окклюдируемого» газа также может служить наблюдавшийся в [25] пик кислорода с близкой энергией связи ( $E_{\text{св}} = 535,7$  эВ) после напыления золота на поверхность золотой фольги непосредственно в присутствии кислорода. В любом случае эта форма близка к супероксидной структуре кислорода.

2. Протекает процесс фотоионизации, когда вследствие упругих потерь электронов по типу «электронной встряски» происходит появление в спектрах *shake up*-сателлитов. Подобная ситуация наблюдается для некоторых оксидных и углеродных систем, в частно-

сти в оксиде меди CuO, графите и др. [24]. Заметим, что медь является аналогом золота по группе в периодической таблице, однако для оксида меди сателлиты проявляются только в спектрах Cu2p. Не исключено, что за происхождение сателлитных линий в интервале 534–537 эВ ответствен молекулярный кислород, находящийся в системе ( $\alpha_3$ -форма), а возникновение в спектрах O1s *shake up*-сателлита обусловлено электронной структурой занятых и вакантных орбиталей непосредственно связи O–O.

Проведенное нами исследование термической стабильности полученных оксидных пленок показало, что все формы кислорода устойчивы вплоть до температуры порядка 470 К. При температуре 470 К наблюдается незначительное уменьшение количества кислорода на поверхности золота. Однако при нагреве до 480 К происходит интенсивное разрушение оксида золота и десорбция кислорода с восстановлением металлического состояния поверхности.

Полученные данные о термостабильности оксида золота Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствуют данным [9, 11]. Хотя имеются сведения [15, 18] о том, что термостабильность оксида золота не превышает 370 К. Возможно, что оксидные пленки, полученные в разных работах, неодинаковы по их структуре и морфологии и требуют дальнейшего тщательного исследования различными спектральными и структурными методами анализа поверхности.

## Заключение

В работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы оксидные пленки, полученные на поверхности массивного золота с помощью высокочастотной активации O<sub>2</sub>. Показано, что при оптимизации параметров активации O<sub>2</sub> возможно эффективное формирование пленок оксида толщиной свыше 3–5 нм. В ходе исследований было установлено, что метод высокочастотной активации кислорода в газовой фазе позволяет избежать неконтролируемого нанесения примесей на поверхность. Анализ спектров Au4f показал, что при окислении поверхности атомы золота находятся в состоянии 3<sup>+</sup>. Установлено, что форма линии O1s имеет сложную структуру, состоящую из четырех индивидуальных компонент, характеризующих различные неэквивалентные состояния кислорода в полученных оксидных пленках. Предполагается, что основные два состояния кислорода соответствуют кислороду в составе двумерного и трехмерного оксида золота Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E_{cb}(O1s) = 529,0$  эВ и  $E_{cb}(O1s) = 530,0$  эВ соответственно). Форма кислорода с  $E_{cb}(O1s) = 531,8$  эВ, вероятно, относится к кислороду в составе пероксидных групп. Природа четвертой формы кислорода, соответствующей высокоэнергетическому пику с  $E_{cb}(O1s) = 535,5$  эВ, до конца не ясна. Наиболее разумным объяснением является то, что данная форма кислорода соответствует молекулярному кислороду супероксидного типа, окклюдированному в пленку оксида.

Данная работа была поддержана грантом 8051 подпрограммы “Развитие потенциала высшей школы”.

А.И. Стадниченко благодарит фонд имени К.И. Замараева за оказание финансовой поддержки именной аспирантской стипендией в 2005 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Masatake Haruta // *Applied Catalysis A: General*. 2001. **222**. P. 427.
- Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Andreeva D., Tabakova T., Ilieva L., Iadakov V. // *Catalysis Today*. 2002. **75**. P. 169.
- Hammer B., Norskov J.K. // *Nature*. 1995. **376**. P. 238.
- Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. // *J. Catalysis*. 1989. **115**. P. 301.
- Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Andreeva D., Tabakova T., Ilieva L., Iadakov V. // *Catalysis Today*. 2002. **75**. P. 169.
- Dong Chan Lim, Ignacio Lopez-Salido, Rainer Dietsche, Moritz Bubek, Yong Lok Kim // *Surface Science*. 2006. **600**. P. 507.
- Zhi-Pan Liu, Hu P., Ali Alavi // *J. American Chemical Society*. 2002. **124**. P. 14770.
- William T. Wallace, Richard B. Wyrwas, Robert L. Whetten et al. // *J. American Chemical Society*. 2003. **125**. P. 8408.
- Saliba N., Parker D.H., Koel B.E. // *Surface Science*. 1998. **410**. P. 270.
- Wickham D.T., Banse B.A., Koel B.E. // *Catalysis Letters*. 1990. **6**. P. 163.
- Canning N.D.S., Outka D., Madix R.J. // *Surface Science*. 1984. **141**. P. 240.
- Linsmeier C., Wanner J. // *Surface Science*. 2000. **305**. P. 454.
- Chevrier J., Huang L., Zeppenfeld P., Comsa G. // *Surface Science*. 1996. **355**. P. 1.
- Juodkazias K., Juodkazyte J., Jasulaitiene V., Lukinskas A., Sebek B. // *Electrochemical Communications*. 2000. **2**. P. 503.
- Koslowski B., Boyen H.-G., Wilderott C., Kastle G., Ziemann P., Wahrenburg R., Oelhafen P. // *Surface Science*. 2001. **475**. P. 1.
- Sean M. McClure, Tae S. Kim, James D. Stiehl, Paul L. Tanaka, C. Buddie Mullins // *J. Physical Chemistry B*. 2004. **108**. P. 17952.
- Evans S., Evans E.L., Parry D.E. // *J. The Chemical Society Faraday Transaction*. 1974. **58D**. P. 97.



18. Tsai H., Hu E., Perng K., Chen M., Wu J.-C., Chang Y.-S. // *Surface Science Letters*. 2003. **537**. P. 447.
19. Boronin A.I., Koscheev S.V., Murzakhmetov K. et al. // *Applied Surface Science*. 2000. **165**. P. 9.
20. Biemann M., Schwaller P., Ruffieux P., Groining O., Schlapbach L., Groining P. // *Physical Review B*. 2002. **65**. P. 235431.
21. Slavinskaya E.M., Chesalov Yu.A., Boronin A.I., Polukhina I.A., Noskov A.S. // *Kinet. Catalys.* 2005. **46**. N 4. P. 555.
22. Titkov A.I., Salanov A.N., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2005. **86**. N 2. P. 371.
23. Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В., Титков А.И., Саланов А.Н., Кошечев С.В., Боронин А.И. // *Кинетика и катализ*. 2004. **45**. № 6. С. 8.
24. Анализ поверхности методами оже - и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М., 1987.
25. Pireaux J.J., Liehr M., Thiry P.A., Delrue J.P., Caudano R. // *Surface Science*. 1984. **141**. P. 221.
26. Oxygen states at metal surfaces A.F. Carley and P.R. Davies. IUPAC monograph *Chemistry for the 21st Century - Interfacial Science*, (ed MW Roberts), Blackwell Science (Oxford), (1997) P. 77.

Поступила в редакцию 20.02.07

## OXIDATION OF THE POLYCRYSTALLINE GOLD FOIL SURFACES AND X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY STUDY OF OXYGEN STATES IN OXIDE LAYERS

A.I. Stadnichenko, S.V. Koshecheyev, A.I. Boronin

(Boreskov Institute of Catalysis SB RAS)

In this work the gold oxide layers, produced on the surface of polycrystalline gold foil, were studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Using method of O<sub>2</sub> high frequency activation the effective formation of 3-5 nm oxide films were formed. From the analysis of Au4f spectra the main state of gold on the surface was found to be in the oxidation power 3<sup>+</sup>. Curve fitting analysis of O1s line showed the existence of 4 individual components characterizing different nonequivalent oxygen states in the oxide layers. It is proposed that two main oxygen species ( $E_b(\text{O}1s) = 529.0 \text{ eV}$  and  $530.0 \text{ eV}$ ) can be related to oxygen atoms in two- and three - dimensional gold oxide phase. Two other oxygen species characterized by elevated values of binding energy ( $E_b(\text{O}1s) = 531.8 \text{ eV}$  and  $535.2 \text{ eV}$ ) are attributed to oxygen consisting of the peroxide and superoxide groups, respectively.